

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-255067

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>C 07 D 207/452  
// C 08 G 73/12

識別記号

NTH

庁内整理番号

7019-4C  
8830-4J

⑬公開 平成3年(1991)11月13日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 含フッ素ビスマレイミド及びその製造方法

⑰特 願 平2-54574

⑱出 願 平2(1990)3月5日

⑲発 明 者	錦 見 端	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑲発 明 者	白 井 光 義	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑲発 明 者	山 本 一 成	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑲発 明 者	山 本 道 治	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑲発 明 者	木 原 康 夫	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑲発 明 者	林 俊 一	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑲出 願 人	日東電工株式会社	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	
⑲代 理 人	弁理士 澤 喜代治		

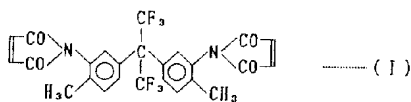
## 明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

含フッ素ビスマレイミド及びその製造方法

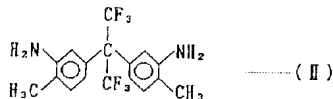
## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1)式(I)



で表される含フッ素ビスマレイミド。

(2)式(II)



で表される含フッ素ジアミンと無水マレイン酸を  
反応させることを特徴とする、請求項1記載の含  
フッ素ビスマレイミドの製造方法。

## 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(a) 産業上の利用分野

本発明は、ポリマーの中間体として有用である  
新規な含フッ素ビスマレイミド及びその製造方法

に関する。

(b) 従来技術

近年、電気機器又は電子機器の大容量化、小型  
軽量化或いは高信頼化、高密度化に伴い、それら  
に用いられる材料として、耐熱性に優れ、しかも  
可撓性に優れた有機材料が要求されている。

従来、高度の耐熱性、スルーホール接着信頼性、  
寸法安定性、電気特性などが要求される耐熱性積  
層板の分野には、ポリアミノビスマレイミド(例  
えば特公昭46-23250号公報に記載されて  
いるN,N'-ジフェニルメタンビスマレイミドと  
4,4'-ジアミノジフェニルメタンよりなるポリ  
イミド樹脂)が使用されてきた。

## 4. 発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記樹脂の硬化物は耐熱性や可  
撓性、高温時における誘電特性の低下に問題があっ  
た。

特に、近年の大型コンピュータの発達によっ  
て、コンピュータの信号伝達速度の高速化が要  
求されているが、この高速化には次式からも明ら

かなように、基板の低誘電率化が不可欠な課題となっている。

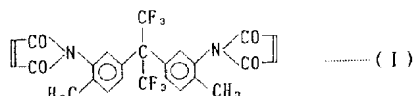
$$V_s (\text{伝達速度}) = \frac{C (\text{光速度})}{\sqrt{[\epsilon_r (\text{誘電体の誘電率})]}}$$

このような状況下において耐熱性、可撓性、電気特性に優れるポリイミド樹脂やフッ素樹脂が注目されている。

しかし、前者の基板では依然として誘電率が、1 MHzの周波数において、4以上と高く、また後者の基板では誘電率が2.5程度であり満足いく特性を有するものの、加工性や寸法安定性、特に多層回路基板作製時の多層化工程における高温条件下ではきわめて寸法安定性に劣るという欠点があった。

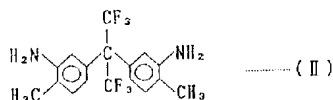
これに対し、本発明者らは特願平1-227750号明細書に記載されているような末端アミンイミドオリゴマーとポリマレイミドからなる熱硬化性組成物を提案している。この組成物は耐熱性、可撓性に選れ、しかも低誘電特性を有している。

-3-



で表されることを特徴とする。

更に、請求項2の発明は上記式(I)で表される含フッ素ビスマレイミドの製造方法に関するものであり、式(II)



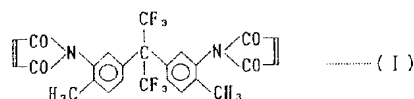
で表される含フッ素ジアミンと無水マレイン酸を反応させることを特徴とするものである。

上記式(I)で示される含フッ素ビスマレイミドは、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパンと無水マレイン酸とから合成できる。

その合成方法は、特に限定されず、例えば第1段階において、式(III)

しかしこの熱硬化性組成物は、ポリイミドオリゴマーにポリマレイミドを配合しているため、ポリイミド単独系に比べると、誘電特性がやや低下する。

そこで、本発明者らは、耐熱性、スルホール接着信頼性及び寸法安定性が良好であり、しかも低誘電特性を一層実現するために、検討を重ねた結果、下記式(I)



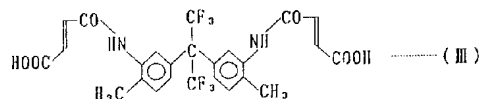
で示される含フッ素ビスマレイミドを、特定の末端アミンオリゴマーに含有させ、これらを加熱反応させて硬化させることを見出した。

本発明は、上記樹脂組成物に好適に用いられ、且つ用いることによって硬化物の誘電特性を一層改善することのできる新規な含フッ素ビスマレイミドを提供することを目的とする。

(d) 課題を解決するための手段

請求項1の含フッ素ビスマレイミドは、式(I)

-4-



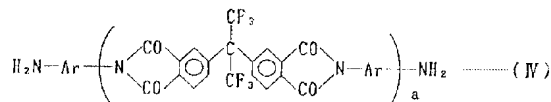
で表されるビスマレアミド酸を合成する。

この反応は、2つの原料を溶解する溶剤を使用しその中で接触させることが有利である。一般に用いられる溶剤としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトン、ジエチルケトンなどを適用することができる。

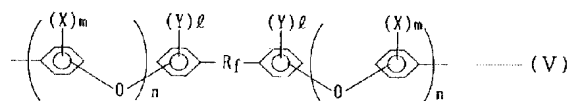
次に、第2段階において、上記により得られたマレアミド酸を脱水環化させてイミド環を生成させる。この反応には、例えば特開昭60-260623号公報などに記載の既知の方法を用いればよい。即ち、式(III)で表されるビスマレアミド酸からの脱水にあたっては、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などの酸触媒を、アミド酸基1モルに対し0.01~0.5モル共存下、

50～200℃に加熱することによって所望の反応が達成できる。

本発明の式(Ⅰ)で表される含フッ素ビスマレイミドは、一般式(Ⅳ)



(但し、aは1以上の整数、Arは一般式(V))



で示され、しかも該一般式(V)において、Rfがパーフルオロアルキレン基、X及びYが同一もしくは異なるアルキル基、フッ化アルキル基から選ばれた少なくとも一種であり、nが0又は1、mが0～4の整数、lが0～4の整数である。)

で示される末端アミンオリゴマーと反応して、低誘電率、低誘電損失の耐熱性、可撓性を有する熱硬化性樹脂となる。

(e) 作用

—7—

(f) 実施例

以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例 1

無水マレイン酸10.79g(0.11mol)をトルエン180gに溶解した。これに、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン18.12g(0.05mol)をN-メチルピロリドン70gの溶液として滴下し、室温下1時間反応させた。さらに、p-トルエンスルホン酸一水和物0.48g(0.0025mol)を加えた後、加熱還流させ、トルエンと共に留出してくる水を分離しながら、5時間反応させた。

反応後、反応液を大量の水中に投入し、析出した固体をろ集・乾燥することにより、2,2-ビス(3-マレイミド-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン26.0gを得た。これにクロロホルムから再結晶することにより、純粋な化合物を得た。

このものは第1図に示すように、赤外線吸収ス

本発明の含フッ素ビスマレイミドは、上記構成を有し、この含フッ素ビスマレイミドは一般式(Ⅳ)で示される末端アミンオリゴマーと反応して得られた硬化物は低誘電率、低誘電損失などの特性が一層向上し、且つ可撓性を有し、しかも耐熱性に優れるのである。

この詳細な理由は明確ではないが、分子中にフッ素原子を導入して分子中のフッ素含量が増加することにより、C-F結合による電子分極率が低下し、このため誘電率が下がったものと解される。

又、このようにして得られた硬化物は分子主鎖が特定の繰返し単位を有し、この繰返し単位のジクザク構造によって優れた可撓性が得られたり、フッ素原子を分子中に導入することによって分子間の相互作用が弱くなり、これらの点から可撓性が良くなるものと解される。

更に、フッ素原子は水素原子より大きくフッ素原子が分子中にはいる事によって立体障害が生じ、このため高分子の三次元架橋構造が強固になって耐熱性が向上したものと解される。

—8—

ベクトルで、1720cm<sup>-1</sup>と1770cm<sup>-1</sup>にイミド結合に由来する特性吸収が現れたことから、目的化合物であることを確認した。

#### 応用例 1

フラスコ内に2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物20.88g(0.047mol)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(BAPF)27.46g(0.053mol)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)112.79gを仕込み、窒素気流中、30℃以下の温度にて12時間攪拌を行い、固形分濃度30.0重量%の末端アミンのアミド酸オリゴマーを得た(固有粘度0.29g/dl)。

次いで、このアミド酸溶液を145℃で2時間、続いて150℃で3時間、さらに160℃で2時間攪拌し、脱水閉環、イミド化を行い、末端アミンのイミドオリゴマーを得た。固有粘度は0.25g/dlであり、このイミドオリゴマー溶液中には、アミノ基を0.011mol含んでいた。

得られたイミドオリゴマー溶液に実施例 1 で得られた 2,2-ビス(3-マレイミド-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン 23.32g(0.045mol)と N-メチル-2-ピロリドン(NMP)31.2gを加えて、160℃で3時間、続いて180℃で100分間攪拌し、プレポリマー化した。この溶液をガラス板上にキャストし、100℃で4時間、220℃で14時間、260℃で5時間、最後に300℃で1時間加熱して厚さ80μmのフィルムを得た。このフィルムのガラス転移温度は270℃であり、5%重量減少温度は471℃であった。また、誘電率、誘電正接は、2.74(1MHz)、0.0017(1MHz)であった。

#### 応用例 2 ~ 6

第1表に各々示すジアミンを使用し、その使用量を第1表に示した以外は、実施例 1 と同様にして、フィルムを製造した。

それらの各特性結果を第1表に示す。

#### 比較例 1 ~ 3

ビスマレイミドとして、BAPFのビスマレイミドを、ジアミンとして第1表に示したものを使用し、各々の使用量を第1表に示すようにした以外は、実施例 1 と同様にして、フィルムを製造した。

それらの各特性結果を第1表に示す。

(以下空白)

第1表

	ジアミン	モル比 1)	固有粘度 $\eta$ (30℃)	ビスマレイミド 使用量 (phr)	ガラス転 移点 (℃)	5%重量減 少温度(℃)	比誘電率 $\epsilon$	誘電損失 $\tan \delta$
応用例 1	BAPF	5.3/4.7	0.25	50	270	471	2.74	0.0017
応用例 2	BAPF	5.3/4.7	0.25	100	264	443	2.78	0.0018
応用例 3	BAAF	5.3/4.7	0.19	50	295	448	2.76	0.0020
応用例 4	BAAF	5.1/4.9	0.44	50	306	470	2.70	0.0015
応用例 5	ATAF	5.3/4.7	0.30	50	278	476	2.70	0.0018
応用例 6	ATAF	5.3/4.7	0.30	100	285	468	2.74	0.0015
比較例 1	BAPF	5.2/4.8	0.38	50	258	485	2.85	0.0053
比較例 2	BAPF	5.3/4.7	0.25	100	291	461	2.83	0.0058
比較例 3	BAAF	5.8/4.7	0.19	50	304	459	2.86	0.0028

#### 1) ジアミン/酸二無水物

略号 BAPF: 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン

BAAF: 2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン

ATAF: 2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン

第1表から明らかなように、本発明の実施例1の含フッ素ビスマレイミドを用いた熱硬化性樹脂は、比較例に示すビスマレイミドを用いた場合に比べ、特に誘電特性の面で優れていることが認められる。

#### (g) 発明の効果

本発明の含フッ素ビスマレイミドは、分子中にフッ素原子を含む特定の構造を有し、この含フッ素ビスマレイミドは一般式(IV)で示される末端アミンオリゴマーと反応して得られた硬化物は低誘電率、低誘電損失などの特性が一層向上し、且つ可撓性を有し、しかも耐熱性に優れるのである。

又、本発明の製造方法によると、特殊な技術や特殊な装置を用いることなく、本発明の含フッ素ビスマレイミドを効率良く容易に得られるのである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の含フッ素ビスマレイミドの赤外線吸収スペクトルである。

-14-

第1図

